

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication number: 1020020027217 A
(43) Date of publication of application: 13.04.2002

(21) Application number: 1020010061027
(22) Date of filing: 29.09.2001

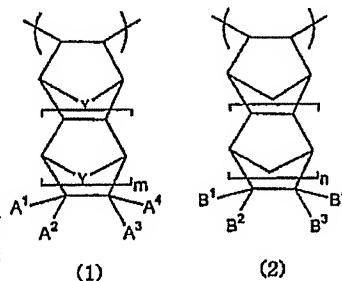
(71) Applicant: JSR CORPORATION
(72) Inventor: HASHIGUCHI YUUICHI
KANAMORI TAROU
KAWAHARA KOUJI
MARUYAMA YOICHIRO
OKITA KENZO
OSHIMA NOBORU
SAKABE NOBOYUKI
SAWADA KATSUTOSHI

(51) Int. Cl C08G 61/08

(54) CYCLIC OLEFIN ADDITION COPOLYMER COMPOSITION AND CROSS-LINKED MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: A cyclic olefin addition copolymer composition, a film, sheet of coating material containing the composition, its preparation method, a cross-linked material prepared from the composition, its preparation method and a transparent conductive substrate are provided, to improve the optical transparency, the solvent resistance, the dimensional stability, the heat resistance and the adhesive power to metal and inorganic materials. CONSTITUTION: The composition comprises a cyclic olefin addition copolymer comprising 0.1-30 mol% of the repeating unit represented by the formula 1 and 70-99.9 mol% of the repeating unit represented by the formula 2: and at least one compound selected from the group consisting of (A) a compound acting as a acid when heated to 50 deg.C or higher, (B) alkoxy compounds, aryloxy compounds, carboxyl compounds, β -diketone compounds, halogen compounds or metal oxides of Al, Ga, Sn, Ca, Ba, Zn, Sb, Ti, Zr, Sc, Y, Ce, Nd, Sm and Yb, and (C) organic carboxylic acids, organic phosphoric acid, organic sulfonic acid, ammonia, primary to tertiary amine compounds and quaternary ammonium hydroxide. Preferably the glass transition temperature of the copolymer is more than 200 deg.C. The cross-linked material is prepared by siloxane-bonding the composition.



copyright KIPO 2002

Legal Status

Date of request for an examination (20060627)
Notification date of refusal decision (00000000)
Final disposal of an application (application)
Date of final disposal of an application (00000000)
Patent registration number ()
Date of registration (00000000)
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)
Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 45/00

C08J 5/18 C08K 5/54

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01130347.6

[43] 公开日 2002 年 5 月 8 日

[11] 公开号 CN 1347939A

[22] 申请日 2001.9.30 [21] 申请号 01130347.6

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

[30] 优先权

代理人 陈季壮

[32] 2000.10.4 [33] JP [31] 305148/2000

[32] 2000.12.22 [33] JP [31] 391021/2000

[32] 2001.1.30 [33] JP [31] 021743/2001

[32] 2001.6.26 [33] JP [31] 192802/2001

[71] 申请人 JSR 株式会社

地址 日本东京

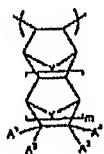
[72] 发明人 大嶋升 丸山洋一郎 坂部延行
泽田克敏 大喜多健三 桥口裕一
金森太郎 河原弘二

权利要求书 5 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

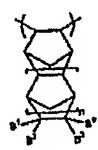
[54] 发明名称 环烯烃加成共聚物组合物和交联材料

[57] 摘要

公开了一种组合物，它包括一种环烯烃的加成共聚物，含有由下述结构式(1) 和(2)所示的重复单元，和至少一种选自下述化合物的化合物：(A) 一种在加热到 50℃ 或更高温度时可用作酸的化合物，(B) 一种选自烷氧基化合物、芳氧基化合物、氨基化合物、β - 二酮化合物、卤素化合物或氧化物的金属化合物，和(C) 一种选自于下述物质组成的组中的化合物：有机羧酸、有机磷酸、有机磺酸、氨、伯胺至叔胺化合物和季铵盐氢氧化物。所述组合物具有优良的光学透明性、耐溶剂性能、尺寸稳定性、耐热性、粘着到金属和无机材料上的粘着性，它适合用于光学透明材料和电子元件，可经由硅氧烷键通过交联所述组合物获得一种交联产品，并可由所述组合物制得薄膜、薄片或涂层。



(1)



(2)

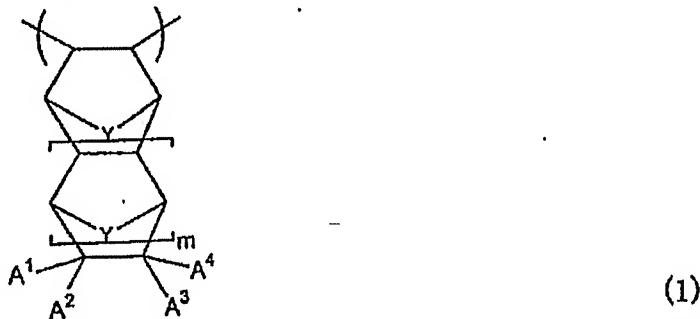
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

01·10·06

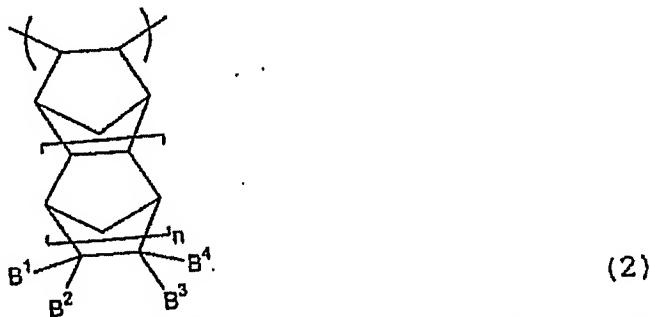
权 利 要 求 书

1. 一种组合物，包括：

一种环烯烃的加成共聚物，它含有由下述结构式(1)所示的重复单元(a)，



其中， A^1-A^4 分别表示一个氢原子、一个具有 1-20 个碳原子的烃基或一个烷氧基甲硅烷基或芳氧基甲硅烷基，其结构式为： $-(CR^1R^2)_fSi(OR^3)_gR^4$ 或 $-(CR^1R^2)_fSi(R^3R^4)OSi(OR^3)_gR^4$ 或 $-(CR^1R^2)_fC(O)O(CH^2)_hSi(OR^3)_gR^4$ (其中 R^1 和 R^2 分别表示一个氢原子或一个具有 1-20 个碳原子的烃基， R^3 为一个烷基、烯基、芳基或环烷基，每个具有 10 或更少的碳原子， R^4 为一个氢原子、卤素原子或具有 1-20 个碳原子的烃基， f 和 h 为 0-5 之间的一个整数， g 为 1-3 之间的一个整数)，条件是 A^1-A^4 中至少有一个为烷氧基甲硅烷基或芳氧基甲硅烷基，Y 表示 $-CH_2-$ 或 $-O-$ ， m 为 0 或 1，和由下述结构式(2)所示的重复单元(b)，



其中， B^1 、 B^2 、 B^3 和 B^4 分别表示一个氢原子或每个具有 20 或更少的碳原子的烷基、芳基、烯基或环烷基、一个卤素原子、一个卤代烃基、或一个由 $-(CH_2)_jX$ 表示的极性基团 (其中，X 表示一个基团 $-C(O)OR^5$ 或 $-OC(O)R^6$ ，其中 R^5 和 R^6 表示一个烷基、烯基、芳基、环烷基或这些基团的衍生物，每个具有 20 个或更少的碳原子，或者是表示这些基团的卤素取代基团， j 为 0-5 之间的一个整数)，或者， B^1 和 B^2 或 B^3 和 B^4 ，可以结合形成一个亚烷基，或者 B^1 和 B^4 、 B^1 和 B^3 、 B^2 和

B^3 , 或 B^2 和 B^4 结合形成一个环亚烷基或环亚烯基, n 为 0-2 之间的一个整数, 和

至少一种化合物, 选自下述化合物: (A) 一种在加热到 50°C 或更高温度时可用作酸的化合物; (B) 一种选自烷氧基化合物、芳氧基化合物、羧基化合物、 β -二酮化合物、卤素化合物或氧化物的金属化合物, 所述金属选自于由 Al、Ga、Sn、Ca、Ba、Zn、Sb、Ti、Zr、Sc、Y、Ce、Nd、Sm 和 Yb 所组成的组; 和 (C) 一种选自于下述物质组成的组中的化合物: 有机羧酸、有机磷酸、有机碳酸、氨基、伯胺至叔胺化合物和季铵盐氢氧化物。

2. 权利要求 1 所述的组合物, 其中所述环烯烃加成共聚物含有 0.1-30 mol% 的如结构式 (1) 所示的重复单元 (a) 和 70-99.9 mol% 如结构式 (2) 所示的重复单元 (b), 条件是所述重复单元 (a) 和所述重复单元 (b) 的总和满足 100 mol%.

3. 权利要求 1 所述的组合物, 其中, 所述环烯烃加成共聚物的玻璃转变温度为 200°C 或更高。

4. 权利要求 1 所述的组合物, 包括至少一种化合物 (A).

5. 权利要求 4 所述的组合物, 其中所述化合物 (A) 为一种亚磷酸酯化合物或一种次磷酸酯化合物, 或者是两者。

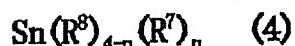
6. 权利要求 1 所述的组合物, 包括至少一种化合物 (B), 选自:

一种由下述结构式 (3) 所示的二价锡化合物,



其中, R^7 表示一个具有 1-20 个碳原子的烷基、 β -二酮基、具有 1-15 个碳原子的烷氧基、苯氧基或卤素原子;

一种由下述结构式 (4) 所示的四价锡化合物,



其中, R^7 与结构式 (3) 中的定义相同, R^8 表示一个具有 1-15 个碳原子的烃基或一个卤素原子, n 为 0-4 之间的一个整数; 和

一种由下述结构式 (5) 所示的四价锡化合物,



其中, R^8 与结构式 (4) 中的定义相同, X 和 Y 分别表示一个羟基、卤素原子或异硫氰酸根。

7. 权利要求 1 所述的组合物, 还包括至少一种化合物, 选自由下述结构式 (6) 所示的有机硅烷, 所述有机硅烷的水解物和所述有机硅烷的缩合物所组成

01·10·06

的组。



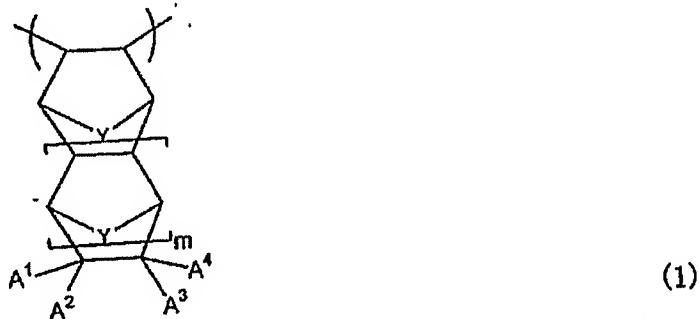
其中, R^9 在存在两个或多个时, 分别表示一个具有 1-10 个碳原子的有机基团, R^{10} 分别表示一个具有 1-5 个碳原子的烷基或一个具有 1-6 个碳原子的酰基, q 为 0-2 之间的一个整数。

8. 权利要求 1 所述的组合物, 还包括至少一种选自氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、硅藻土、蒙脱土和氧化锡的金属氧化物的微粒。

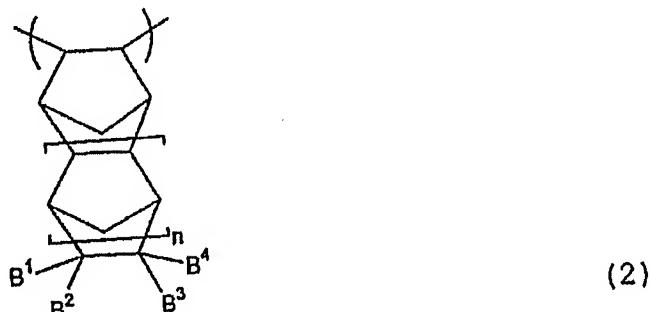
9. 一种包括权利要求 1 所述组合物的薄膜、薄片或涂层。

10. 一种交联材料, 它是经由硅氧烷键通过交联存在于含有所述环烯烃加成共聚物的组合物中环烯烃的加成共聚物而获得的,

其中, 所述环烯烃加成共聚物含有一种由下述结构式(1)所示的重复单元(a),



其中, A^1-A^4 分别表示一个氢原子、一个具有 1-20 个碳原子的烃基或一个烷氧基甲硅烷基或芳氧基甲硅烷基, 其结构式为: $-(CR^1R^2)_f Si(OR^3)_g R^4_{(3-q)}$ 、 $-(CR^1R^2)_f Si(R^3R^4)OSi(OR^3)_g R^4_{(3-q)}$ 或 $(CR^1R^2)_f C(O)O(CH_2)_h Si(OR^3)_g R^4_{(3-q)}$, 其中 R^1 和 R^2 分别表示一个氢原子或一个具有 1-20 个碳原子的烃基, R^3 为一个烷基、烯基、芳基或环烷基, 每个具有 10 或更少的碳原子, R^4 为一个氢原子、卤素原子或具有 1-20 个碳原子的烃基, f 和 h 为 0-5 之间的一个整数, g 为 1-3 之间的一个整数), 条件是 A^1-A^4 中至少有一个为烷氧基甲硅烷基或芳氧基甲硅烷基, Y 表示 $-CH_2-$ 或 $-O-$, m 为 0 或 1, 和由下述结构式(2)所示的重复单元(b),



其中， B^1 、 B^2 、 B^3 和 B^4 分别表示一个氢原子或每个具有 20 或更少的碳原子的烷基、芳基、烯基或环烷基、一个卤素原子、一个卤代烃基、或一个由 $-(CH_2)_jX$ 表示的极性基团（其中，X 表示一个基团 $-C(O)OR^5$ 或 $-OC(O)R^6$ ，其中 R^5 和 R^6 表示一个烷基、烯基、芳基、环烷基或这些基团的衍生物，每个具有 20 个或更少的碳原子，或者是表示这些基团的卤素取代基团，j 为 0-5 之间的一个整数），或者， B^1 和 B^2 或 B^3 和 B^4 ，可以结合形成一个亚烷基，或者 B^1 和 B^4 、 B^1 和 B^3 、 B^2 和 B^3 ，或 B^2 和 B^4 结合形成一个环亚烷基或环亚烯基，n 为 0-2 之间的一个整数，和

所述组合物还包括至少一种化合物，选自下述化合物：(A) 一种在加热到 50℃或更高温度时可用作酸的化合物；(B) 一种选自烷氧基化合物、芳氧基化合物、羧基化合物、 β -二酮化合物、卤素化合物或氧化物的金属化合物，所述金属选自于由 Al、Ga、Sn、Ca、Ba、Zn、Sb、Ti、Zr、Sc、Y、Ce、Nd、Sm 和 Yb 所组成的组；和(C) 一种选自于下述物质组成的组中的化合物：有机羧酸、有机磷酸、有机磷酸、氨、伯胺至叔胺化合物和季铵盐氢氧化物。

11. 权利要求 10 所述的交联材料，含有不超过 10wt% 的甲苯可溶成分。
12. 权利要求 10 所述的交联材料，在 25℃时测定的其在甲苯中的溶胀度为 300% 或更低。
13. 权利要求 10 所述的交联材料，在 80℃时测定的线性膨胀系数为 70 ppm/ $^{\circ}$ C 或更低。
14. 权利要求 10 所述的交联材料，以薄膜、薄片或涂料形式存在。
15. 一种透明传导基质，它包括一个由权利要求 10 所述交联材料制成的薄膜或薄片和一种提供在所述薄膜或薄片上的一个透明传导层。
16. 一种制造权利要求 10 所述交联材料的方法，包括在 50℃或更高温度下加热权利要求 1 所述的组合物。
17. 一种制造权利要求 10 所述交联材料的方法，包括使权利要求 1 所述的组合物与热水或水蒸气在 50℃或更高温度下接触。
18. 一种制备权利要求 9 所述薄膜、薄片或涂层的方法，包括在 50℃或更高温度下加热权利要求 1 所述的组合物。
19. 一种制造权利要求 9 所述薄膜、薄片或涂层的方法，包括使权利要求

01·10·06

1 所述的组合物与热水或水蒸气在 50℃ 或更高温度下接触。

01-10-006

说 明 书

环烯烃加成共聚物组合物和交联材料

发明背景

发明领域

本发明涉及一种含有一种具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物的组合物、一种由该组合物制成的交联材料、和一种由该组合物制成的薄膜、薄片、或涂料。

具体地说，本发明涉及一种组合物，该组合物含有一种具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物，具有良好的光学透明度、耐溶剂性、尺寸稳定性、耐热性和粘着到金属和无机材料性能，并适合用于光学透明材料和电子材料构件之中；涉及一种交联产品，是经由硅氧烷键通过交联所述组合物而获得的；以及涉及一种由该组合物制成的薄膜、薄片或涂料。

背景技术说明：

近年来，为了响应对于光学构件和液晶显示元件的轻型化、微型化和高度集成化的要求，在这些构件领域中，人们正在采用透明光学树脂以替代无机玻璃。为此，对树脂材料的耐热性、耐化学性、尺寸稳定性、粘合性和粘着性以及光学透明性作进一步的改进是非常需要的。

环烯烃化合物和它们的氢化化合物的开环聚合物，是传统已知的具有优良透明性的材料。但是，许多这类聚合物还不足以作为玻璃的替代品，这是因为它们具有200°C或更低的玻璃转变温度而导致差的耐热性能。

另一方面，降冰片烯化合物的加成共聚物（公开在日本特许公开4-63807和8-198919、PCT申请9-508649出版的日本译文9-508649和11-505880之中）具有高于200°C的玻璃转变温度，表现出优良的透明性能。

但是，这些加成（共）聚物不仅由于不存在交联点难于交联，而且，表现出很差的尺寸稳定性、耐溶剂性和耐化学性能。

日本特许公开2001-98026公开了一种引入官能团如羟基到一种聚合物作为交联点并采用一种多官能交联剂如一种二羧酸例如马来酸或环氧树脂交联所述聚合物的方法。但是，采用这种方法获得的最终交联薄膜，其在尺寸稳定性、耐

溶剂性能和耐化学性能方面的改进，是很不够的。为了改进这些性能，聚合物分子必须要经由引入到所述聚合物分子中官能团直接进行交联，而不是采用交联剂。

一种特定的方法是引入未饱和双键到所述聚合物分子中，并采用一种过氧化物交联所述聚合物。但是，不可能获得程度充分的交联，而且，采用这种方法也不可能获得改进的耐氧化退化性能，这是因为存在所述过氧化物与抗氧剂（它是添加用来防止所述聚合物由于氧化作用发生退化）的反应。一种采用辐照 UV 光以交联所述未饱和双键而不使用过氧化物的方法。但是，如果暴露于强 UV 光之下，可以获得高度交联的强度，但是，所述聚合物可能会被氧化变成黄色，从而削弱了透明性能。

一种引入一种烷氧基甲硅烷基官能团到所述聚合物中并经由硅氧烷键通过水解和缩合而交联所述聚合物的方法，可以降低添加到所述聚合物中的抗氧剂的影响。

US5912313 公开了一种具有改进的耐溶剂性能的交联聚合物，是通过在 300 °C 下加热含有烷氧基甲硅烷基官能团的降冰片烯的加成（共）聚合物而获得的。该技术存在一个问题，当所述聚合物在 300 °C 于氧中加热时，由于发生氧化所述聚合物会退化。

WO98/20394 公开了一种组合物，含有一种降冰片烯加成共聚合物，它含有一种烷氧基甲硅烷基官能团和光酸发生剂（光引发剂），和一种用来形成交联聚合物的方法，它是采用 UV 光通过辐照所述组合物的旋涂薄膜而实现的。但是，采用强 UV 光的辐照，可能会改变所述聚合物的颜色至黄色。而且，要在厚度大于由旋涂制成薄膜的整个薄膜或薄片上的聚合物进行均匀交联，也是困难的。此外，当所述组合物中含有一种光引发剂时，在所述组合物 贮存或薄膜或薄片的生产过程中，必须要满足特定的交联条件，其中，UV 光得到封闭以防止由于交联而引起的所有问题。因此，更为便利的交联方法是非常需要的。

除了这些问题，聚合物的交联还会伴随着聚合物性能的改变，如耐溶剂性能提高，线性膨胀系数降低（或尺寸稳定性提高），它产采用 US5912313 或 WO98 / 20394 的方法是不能解决的。

本发明已经解决了上述的问题，本发明的目的是提供一种组合物，它含有一种具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物，具有良好的光学透明性

01·10·00

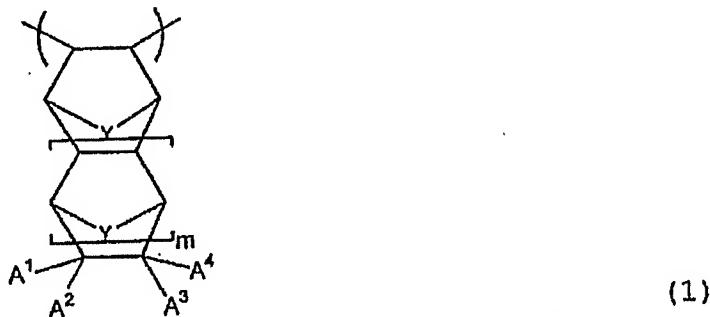
能、耐溶剂性、尺寸稳定性、耐热性和粘着到金属和无机材料性能，并适合用于光学透明材料和电子材料构件之中；提供一种交联产品，是经由硅氧烷键通过交联所述组合物而获得的；提供一种生产该交联材料的方法，它基本上不会因氧化作用而退化；提供一种生产交联材料的方法，是采用硅氧烷和一种基本不会因氧化作用而退化的交联材料通过交联这种组合物而得到的；提供一种含有所述组合物或交联材料的薄膜或薄片；提供一种含有所述组合物的涂料试剂；和提供一种含有所述交联材料的涂层薄膜。

通过深入研究，本发明的发明人发现，在所述组合物的贮存或薄膜或薄片的生产过程中，由于交联而引起的问题，可以通过采用本发明的组合物而得以避免，而不需要采用特定的交联条件（UV光在其中是封闭的），并且发现，基本不会因氧化作用而退化的交联材料，可以通过在50°C或更高温度加热所述组合物而制备得到，非必须地，是通过使水或水蒸气在50°C或更高温度下与所述组合物进行接触而制备得到。

发明概述

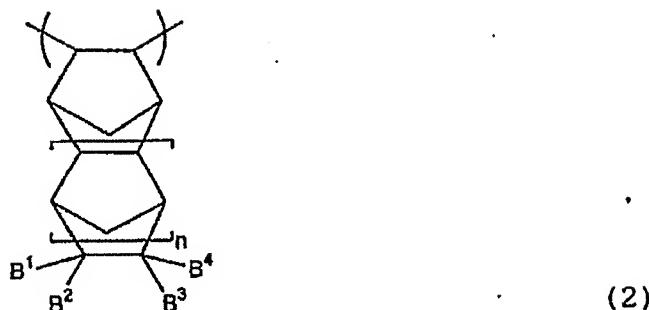
因此，本发明提供一种组合物，包括：

一种环烯烃的加成共聚物，它含有由下述结构式(1)所示的重复单元(a)，



其中， A^1-A^4 分别表示一个氢原子、一个具有1-20个碳原子的烃基或一个烷氧基甲硅烷基或芳氧基甲硅烷基，其结构式为： $-(CR^1R^2)_fSi(OR^3)_gR^4_{(3-2)}$ 、 $-(CR^1R^2)_fSi(R^3R^4)OSi(OR^3)_gR^4_{(3-2)}$ 、或 $-(CR^1R^2)_fC(O)O(CH_2)_hSi(OR^3)_gR^4_{(3-2)}$ （其中 R^1 和 R^2 分别表示一个氢原子或一个具有1-20个碳原子的烃基， R^3 为一个烷基、烯基、芳基或环烷基，每个具有10或更少的碳原子， R^4 为一个氢原子、卤素原子或具有1-20个碳原子的烃基， f 和 h 为0-5之间的一个整数， g 为1-3之间的一个整数），条件是 A^1-A^4 中至少有一个为烷氧基甲硅烷基或芳氧基甲硅烷基， Y 表示 $-CH_2-$ 或 $-O-$ ， m 为0或1，和由下述结构式(2)所示的重复单元(b)。

0.10.08



其中，B¹、B²、B³和B⁴分别表示一个氢原子或每个具有 20 或更少的碳原子的烷基、芳基、烯基或环烷基、一个卤素原子、一个卤代烃基、或一个由-(CH₂)_jX表示的极性基团（其中，X 表示一个基团-C(O)OR⁵或-OC(O)R⁶，其中 R⁵ 和 R⁶ 表示一个烷基、烯基、芳基、环烷基或这些基团的衍生物，每个具有 20 个或更少的碳原子，或者是表示这些基团的卤素取代基团，j 为 0-5 之间的一个整数），或者，B¹和B²或B³和B⁴，可以结合形成亚烷基(alkylidenyl)，或者B¹和B⁴、B¹和B³、B²和B³，或 B²和 B⁴结合形成一个环亚烷基或环亚烯基，n 为 0-2 之间的一个整数，和

至少一种化合物，选自下述化合物：(A) 一种在加热到 50°C 或更高温度时可用作酸的化合物；(B) 一种选自烷氧基化合物、芳氧基化合物、羧基化合物、 β -二酮化合物、卤素化合物或氧化物的金属化合物，所述金属选自 Al、Ga、Sn、Ca、Ba、Zn、Sb、Ti、Zr、Sc、Y、Ce、Nd、Sm 和 Yb；和(C) 一种选自有机羧酸、有机磷酸、有机碳酸、氨基伯胺至叔胺化合物和季铵盐氢氧化物化合物。

在上述组合物中，所述环烯烃加成共聚物优选含有 0.1-30 mol%的如结构式(1)所示的重复单元(a)和 70-99.9 mol%如结构式(2)所示的重复单元(b)，条件是所述重复单元(a)和所述重复单元(b)的总和满足 100 mol%。

在上述组合物中，所述环烯烃加成共聚物的玻璃转变温度优选为 200°C 或更高。

上述组合物优选包括至少一种化合物(A)。

在上述组合物中，所述化合物(A)优选为一种亚磷酸酯化合物或一种次磷酸酯化合物，或者是两者。

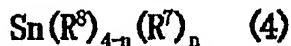
上述组合物优选包括至少一种化合物(B)，它选自由下述化合物组成的组：一种由下述结构式(3)所示的二价锡化合物，

$$\text{Sn}(\text{R}')_2 \quad (3)$$

01·10·06

其中， R^7 表示一个具有 1-20 个碳原子的羧基、 β -二酮基、具有 1-15 个碳原子的烷氧基、苯氧基或卤素原子；

一种由下述结构式（4）所示的四价锡化合物，



其中， R^7 与结构式（3）中的定义相同， R^8 表示一个具有 1-15 个碳原子的烃基或一个卤素原子， n 为 0-4 之间的一个整数；和

一种由下述结构式（5）所示的四价锡氧化物，



其中， R^8 与结构式（4）中的定义相同， X 和 Y 分别表示一个羟基、卤素原子或异硫氰酸根。

上述组合物优选还包括至少一种化合物选自由下述结构式（6）所示的有机硅烷、所述有机硅烷的水解物和所述有机硅烷的缩合物所组成的组，

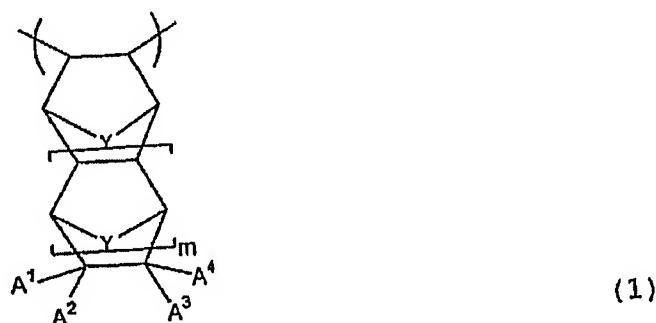


其中， R^9 在存在两个或多个时，分别表示一个具有 1-10 个碳原子的有机基团， R^{10} 分别表示一个具有 1-5 个碳原子的烷基或一个具有 1-6 个碳原子的酰基， q 为 0-2 之间的一个整数。

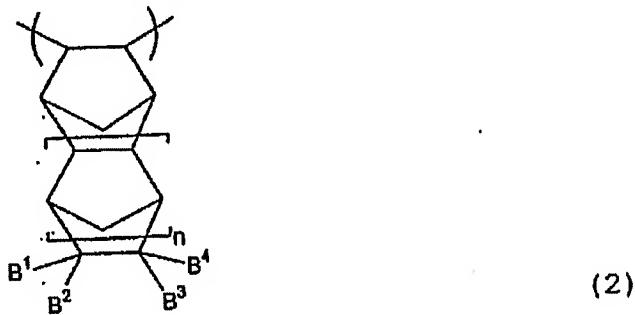
上述组合物优选还包括至少一种选自氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、硅藻土、蒙脱土和氧化锡的金属氧化物的微粒。

本发明还提供了一种交联材料，它是经由硅氧烷键通过交联存在于含有所述环烯烃加成共聚物的组合物中环烯烃的加成共聚物而获得的，

其中，所述环烯烃加成共聚物含有一种由下述结构式（1）所示的重复单元（a），



其中， A^1-A^4 分别表示一个氢原子、一个具有 1-20 个碳原子的烃基或一个烷氧基甲硅烷基或芳氧基甲硅烷基，其结构式为： $-(CR^1R^2)_fSi(OR^3)_gR^4$ 或 $-(CR^1R^2)_fSi(R^3R^4)OSi(OR^3)_gR^4$ 或 $(CR^1R^2)_fC(O)O(CH^2)_hSi(OR^3)_gR^4$ ，其中 R^1 和 R^2 分别表示一个氢原子或一个具有 1-20 个碳原子的烃基， R^3 为一个烷基、烯基、芳基或环烷基，每个具有 10 或更少的碳原子， R^4 为一个氢原子、卤素原子或具有 1-20 个碳原子的烃基， f 和 h 为 0-5 之间的一个整数， g 为 1-3 之间的一个整数），条件是 A^1-A^4 中至少有一个为烷氧基甲硅烷基或芳氧基甲硅烷基，Y 表示 $-CH_2-$ 或 $-O-$ ，■ 为 0 或 1，和由下述结构式（2）所示的重复单元（b）。



其中， B^1 、 B^2 、 B^3 和 B^4 分别表示一个氢原子或每个具有 20 或更少的碳原子的烷基、芳基、烯基或环烷基、一个卤素原子、一个卤代烃基、或一个由 $-(CH_2)_jX$ 表示的极性基团（其中，X 表示一个基团 $C(O)OR_5$ 或 $-OC(O)R_6$ ，其中 R^5 和 R^6 表示一个烷基、烯基、芳基、环烷基或这些基团的衍生物，每个具有 20 个或更少的碳原子，或者是表示这些基团的卤素取代基团， j 为 0-5 之间的一个整数），或者， B^1 和 B^2 或 B^3 和 B^4 ，可以结合形成一个亚烷基，或者 B^1 和 B^4 、 B^1 和 B^3 、 B^2 和 B^3 ，或 B^2 和 B^4 结合形成一个环亚烷基或环亚烯基， n 为 0-2 之间的一个整数，和所述组合物还包括至少一种化合物，选自下述化合物：(A) 一种在加热到 50 °C 或更高温度时可用作酸的化合物；(B) 一种选自烷氧基化合物、芳氧基化合物、羧基化合物、β-二酮化合物、卤素化合物或氧化物的金属化合物，所述金属选自于由 Al、Ga、Sn、Ca、Ba、Zn、Sb、Ti、Zr、Sc、Y、Ce、Nd、Sm 和 Yb 所组成的组；和(C) 一种选自于下述物质组成的组中的化合物：有机羧酸、有机磷酸、有机碳酸、氨基、伯胺至叔胺化合物和季铵盐氢氧化物化合物。

上述交联材料优选含有不超过 10wt% 的甲苯可溶成分。

上述交联材料优选于 25°C 时测定的其在甲苯中的溶胀度为 300% 或更低。

01·10·06

上述交联材料优选在 80°C 时测定的线性膨胀系数为 70 ppm/°C 或更低。

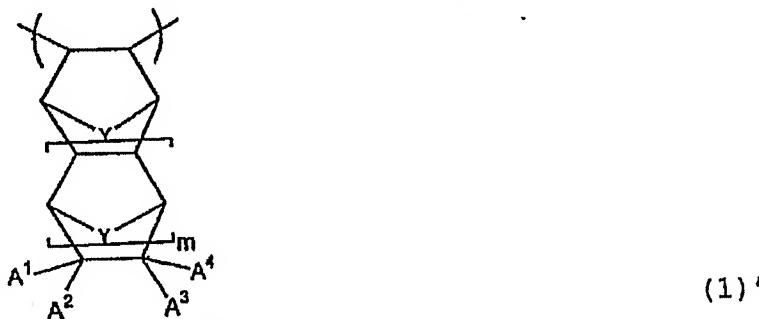
上述交联材料优选为薄膜、薄片或涂料。

本发明的其它目的、特征和优点，从由下述的说明，将会变得更加易于理解。

本发明的详细说明和优选实施例

下面将对本发明作更为详细的描述。

存在于本发明的具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物中的结构式(1)所示的重复单元(a)，可以通过由下述的结构式(1)'所示的环烯烃(下文称作“特定的环烯烃(1)”)的加成聚合反应而制备得到，



其中， A^1-A^4 、Y 和 m 与结构式(1)中的定义相同。

下述的化合物可以用作这类特定的环烯烃(1)的具体实例：

- 5-三甲氧基甲硅烷基-2-降冰片烯，
- 5-三甲氧基甲硅烷基-7-氧杂-2-降冰片烯，
- 5-二甲氧基氯代甲硅烷基-2-降冰片烯，
- 5-二甲氧基氯代甲硅烷基-7-氧杂-2-降冰片烯，
- 5-甲氧基氯代甲基甲硅烷基-2-降冰片烯，
- 5-甲氧基氯化甲基甲硅烷基-2-降冰片烯，
- 5-二甲氧基氯化甲硅烷基-2-降冰片烯，
- 5-甲氧基二甲基甲硅烷基-2-降冰片烯，
- 5-三乙氧基甲硅烷基-2-降冰片烯，
- 5-三乙氧基甲硅烷基-7-氧杂-2-降冰片烯，
- 5-二乙氧基氯代甲硅烷基-2-降冰片烯，
- 5-乙氧基氯代甲基甲硅烷基-2-降冰片烯，
- 5-二乙氧基氯化甲硅烷基-2-降冰片烯，

01·10·06

5-乙氧基二甲基甲硅烷基-2-降冰片烯,
5-乙氧基二乙基甲硅烷基-7-氧杂-2-降冰片烯,
5-丙氧基二甲基甲硅烷基-2-降冰片烯,
5-三丙氧基甲硅烷基-2-降冰片烯,
5-三苯氧基甲硅烷基-2-降冰片烯,
5-三甲氧基甲硅烷基甲基-2-降冰片烯,
5-(2-三甲氧基甲硅烷基)乙基-2-降冰片烯,
5-(2-二甲氧基氯代甲硅烷基)乙基-2-降冰片烯,
5-(1-三甲氧基甲硅烷基)乙基-2-降冰片烯,
5-(2-三甲氧基甲硅烷基)丙基-2-降冰片烯,
5-(1-三甲氧基甲硅烷基)丙基-2-降冰片烯,
5-三乙氧基甲硅烷基乙基-7-氧杂-2-降冰片烯,
5-二甲氧基甲基甲硅烷基甲基-2-降冰片烯,
5-三甲氧基丙基甲硅烷基-2-降冰片烯,
5-三乙氧基甲硅烷基氧基-二甲基甲硅烷基-2-降冰片烯,
8-三乙氧基甲硅烷基-3-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烯,
8-甲基二甲氧基甲硅烷基-3-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烯,
8-三乙氧基甲硅烷基氧基-二甲基甲硅烷基-3-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烯,
5-三甲氧基甲硅烷基氧基-二甲基甲硅烷基-2-降冰片烯,
5-甲基二甲氧基甲硅烷基氧基-二甲基甲硅烷基-2-降冰片烯,
5-降冰片烯-2-羧酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯,
5-降冰片烯-2-羧酸三乙氧基甲硅烷基丙基酯,
5-降冰片烯-2-羧酸二甲氧基甲硅烷基丙基酯,
2-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯,
2-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸三乙氧基甲硅烷基丙基酯, 和
5-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸二甲氧基甲硅烷基丙基酯。

具有烷氧基甲硅烷基官能团的所述环烯烃加成共聚物中所述重量单元(a)的含量, 为 0.2-30 mol%, 优选为 0.5-20 mol%, 更优选为 1.0-10 mol%。如果所述重复单元(a)在所述具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物中的含量低于 0.2 mol%, 则它就会变得难以形成交联产物。如果所述含量超过 30

01·10·06

mol%，则其抗吸湿性和尺寸稳定性性就会倾向于受到削弱。

另一种形成所述结构式(1)所示的重复单元(a)的方法，这种方法是通过加成共聚合一种具有三氯代甲硅烷基或二氯代烷基甲硅烷基的环烯烃(下文中称作“特定的环烯烃(2)”)并使存在于所得到共聚物中的三氯代甲硅烷基或二氯代甲硅烷基与一种碱金属的烷氧化物或芳氧化物进行反应，或者是使这类共聚物在一种胺化合物存在下与一种醇或酚类化合物进行反应。

下述化合物可用作这类特定的环烯烃(2)的具体实例：

5-三氯代甲硅烷基-2-降冰片烯，

5-三氯代甲硅烷基-7-氧杂-2-降冰片烯，

5-二氯代甲基甲硅烷基-2-降冰片烯，

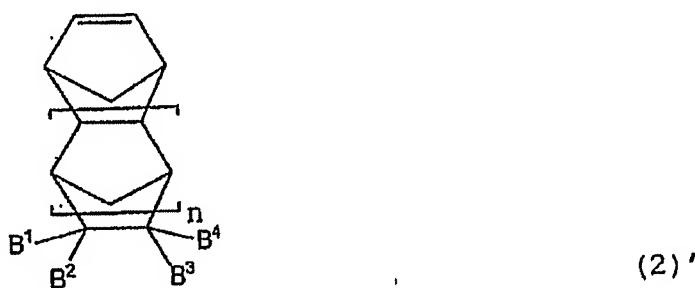
5-二氯代乙基甲硅烷基-2-降冰片烯，

5-降冰片烯-2-羧酸三氯代甲硅烷基丙基酯，

2-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸三氯代甲硅烷基丙基酯和

5-降冰片烯-2-羧酸二氯代甲基甲硅烷基丙基酯。

结构式(2)所示的重复单元(b)，它与本发明具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物中的结构式(1)所示的重复单元(a)一起使用，可通过由下述结构式(2)'所示的环烯烃(下文称作“特定的环烯烃(3)”)的加成聚合反应而制备得到，



其中的B¹-B⁴和n与结构式(2)的定义相同。

下述化合物可用作这类特定的环烯烃(3)的具体实例：

2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-丙基-2-降冰片烯、5-丁基-2-降冰片烯、5-戊基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-庚基-2-降冰片烯、5-辛基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯、5-十二基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-烯丙基-2-降冰片烯、5-丁烯基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5,6-二甲基-2-降冰片烯、5-甲基-5-乙基-2-降冰片烯、5,6-苯基-2-降冰片二烯、5-苯基-2-降冰片烯、2,5-降冰片二烯、5-甲基-2,5-降冰片二烯、5-环己基-2-降冰片烯、5-氯-2-降冰片烯、5-氯-2-降冰片烯、5-降冰片烯-2-羧酸甲基酯、
 5-降冰片烯-2-羧酸乙基酯、
 5-降冰片烯-2-羧酸丁基酯、
 2-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸甲基酯、
 2-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸乙基酯、
 2-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸丙基酯、
 2-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸丁基酯、
 2-乙基-5-降冰片烯-2-羧酸甲基酯、
 2-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸三氟乙基酯、
 2-甲基-5-降冰片烯-2-基乙酸乙酯、
 5-降冰片烯-2-螺-N-苯基琥珀酰亚胺、
 5-降冰片烯-2-螺-N-环己基琥珀酰亚胺、
 5-降冰片烯-2-螺-N-甲基琥珀酰亚胺、
 5-降冰片烯-2,3-螺-N-苯基二羧基酰亚胺、
 5-降冰片烯-2,3-螺-N-环己基二羧基酰亚胺、
 2-甲基-5-降冰片烯丙烯酸酯、
 2-甲基-5-降冰片烯甲基丙烯酸酯、
 5-降冰片烯-2,3-二羧酸二甲基酯、
 5-降冰片烯-2,3-二羧酸二乙基酯、
 3-三环 [4.3.0.1^{2,5}]癸烯、
 3,7-三环 [4.3.0.1^{2,5}]癸二烯(二环戊二烯)、
 3-四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烯、
 8-甲基-3-四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烯、

8-亚乙基-3-四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烯、

8-甲基-8-甲氧基羰基-3-四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烯和 8-甲基-8-乙氧基羰基-3-四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烯。

如结构式(2)'所示的用来形成重复单元(b)的化合物，可以单独使用，也可以两种或多种结合使用。

具有烷氧基甲硅烷基官能团的所述环烯烃加成共聚物中所述重量单元(b)的含量，为 70-99.8 mol%，优选为 80-99.5 mol%，更优选为 90-99 mol%。所述重复单元(b)的含量低于 70 mol%，则玻璃转变温度可能会降低。如果所述含量超过 99.8 mol%，则交联作用会变得困难。

由所述结构式(1)所示的重复单元(a)，也可通过采用一种由上述结构式(2)'所示的特定的环烯烃化合物和改性所述反应产物而制备得到。可以给出的一个实例是采用这样一种方法，这种方法包括：通过加成共聚合反应共聚合至少一种选自由降冰片二烯化合物、具有烯基取代基的化合物和具有亚乙烯基取代基所组成的组中的化合物（下文中称作“特定的环烯烃(4)”，并使存在于所得到共聚物中的未饱和双键与具有 Si-H 键的烷氧基硅烷化合物在如 Pt 化合物、Rh 化合物或 Ru 化合物之类催化剂存在下进行反应。

下述化合物可用作这类特定环烯烃(4)的具体实例：

2,5-降冰片二烯、7-氧杂-2,5-降冰片二烯、5-甲基-2,5-降冰片二烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-丁基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚乙基-7-氧杂-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯和 8-亚乙基-3-四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烯。

下述化合物可用作具有 Si-H 键的烷氧基硅烷的具体实例：

三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三丙氧基硅烷、二甲氧基硅烷、二乙氧基硅烷、二甲氧基氯硅烷、二乙氧基氯硅烷、二甲氧基甲硅烷、二乙氧基甲硅烷、二甲氧基苯基硅烷、二乙氧基苯基硅烷、二甲氧基苯基硅烷、二乙氧基苯基硅烷、单甲氧基二甲基硅烷、单乙氧基二甲基硅烷和单乙氧基二乙基硅烷。

至于硅氢化作用催化剂，H₂PtCl₆·H₂O、Pt/Al₂O₃、RhCl(PPh₃)₂、Rh/Al₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂·2H₂O、NiCl₂、TiCl₄及其类似物，可以采用。

本发明的环烯烃共聚物，可以通过具有活性甲硅烷基的特定环烯烃(1)和

特定环烯烃(3)的加成共聚合反应而制备得到。

所述反应是按照下述方式进行的。

(A) 采用一种多组分催化剂，它包括下述化合物1), 2) 和 3).

1) 过渡金属化合物：至少一种化合物选自由下述化合物组成的组中：

- 一种镍、钴或钯的有机羧酸盐、有机亚磷酸盐、有机磷酸盐、有机碳酸盐和 β -二酮化物。这类化合物的实例有：乙酸镍、辛酸镍、2-乙基己酸镍、环烷酸镍、油酸镍、硬脂酸镍、二丁基亚磷酸镍、二丁基磷酸镍、二辛基磷酸镍、二丁基磷酸的镍、十二烷基苯磷酸镍、对甲苯磷酸镍、二(乙酰丙酮)合镍、二(乙酰乙酸)镍、2-乙基己酸钴(II)、2-乙基己酸钴(III)、十二烷酸钴(II)、环烷酸钴(II)、支链烷酸钴(II)、三(乙酰丙酮)合钴(III)、乙酸钯、2-乙基己酸钯和二(乙酰丙酮)合钯及其类似物；
- 一种由镍、钴或钯的上述有机羧酸盐和一种超强酸如六氟锑酸、四氟硼酸、三氟乙酸或六氟丙酮制成的预制剂；
- 一种其中二烯或三烯配位到镍上的配合物，如1,5-环辛二烯的镍配合物、 $[(\eta^3\text{-丁烯基})\text{Ni}(\text{环辛二烯})][\text{B}((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)_4]$ 、[环十二烷三烯]合镍、或二[降冰片二烯]合镍；
- 一种其中含有一个P、N或O原子的配体配位到镍上的配合物，如二氯化二(三苯基膦)合镍、二溴化二(三苯基膦)合镍、二溴化二(三苯基膦)合钴、二氯化二(三甲苯基)合镍、二[N-(3-叔丁基亚水杨基)苯酰胺]合镍、 $\text{Ni}[\text{PhC(O)CHPPPh}_2](\text{Ph})(\text{PPh}_3)$ 、 $\text{Ni}[\text{OC(O)}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2](\text{H})(\text{PCy}_3)$ 、 $\text{Ni}[\text{OC(O)}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2](\text{H})(\text{PPh}_3)$ 、
- 一种 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 和 $\text{PPh}_3=\text{CHC(O)Ph}$ 的反应产物，和 $[(\text{ArN}=\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{O})(\text{Anth})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]\text{Ni}$ ，其中Ar表示 $2,6-(\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$ ；Pr表示异丙基；Anth表示9-蒽；Ph表示苯基；Cy表示环己基；和COD表示1,5-环辛二烯。

2) 一种有机铝化合物

至少一种化合物选自于有机铝化合物，如甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、丁基铝氧烷，部分地混合有三烷基铝的甲基铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、二异丁基氯化铝、二乙基氯化铝、乙基倍半氯化铝、乙基二氯化铝。在这些物质中，含有至少甲基铝氧烷的有机铝化合物是优选的。

3) 一种用来改进聚合反应活性的化合物

〇〇·〇〇·〇〇

一种非共轭二烯化合物，如 1,5-环辛二烯和 1,5,9 环十二烷三烯。一种具有 Lewis 酸性的硼或铝的化合物，如醚、胺、酚等与三氟化硼的配合物、醚、胺、酚等与三氟化铝的配合物、三(五氟苯基)化硼、三(3,5-二-三氟甲基苯基)化硼、三(五氟苯基)化铝，及其类似物。至少一种化合物选自于离子硼化合物，如四(五氟苯基)硼酸三苯基碳盐、四(3,5-二-三氟甲基苯基)硼酸三苯基碳盐、四(五氟苯基)硼酸三丁基铵盐、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯胺盐及其类似物。

(B) 下述化合物可用作单组分催化剂的实例。

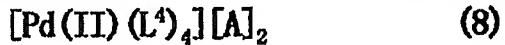
B-1) 由下述结构式 (7) 表示的化合物，



其中，M 表示 Ni、Co 或 Pd，L¹、L² 和 L³ 表示 M 的一个配体，其中仅有一个配体一个σ键，所有配位共具有 1-3 个π键，A 表示一个相反阴离子。具体地说，L¹、L² 和 L³ 表示一种选自由下述物质组成的组中的化合物：具有 6-20 个碳原子的环二烯、具有 6-20 个碳原子的降冰片二烯，具有 10-20 个碳原子的环三烯和具有 6-20 个碳原子的芳族化合物。由 A 表示的相反阴离子，优选为 BF₄⁻、PF₆⁻、SbFSO₃F⁻、AlF₃SO₃CF₃⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、CF₃CO₂⁻、C₂F₅CO₂⁻、CH₃C₆H₄SO₃⁻、B[C₆F₅]₄⁻ 和 B[C₆H₅(CF₃)₂]₄⁻。

B-2) 一种 Ni(C₆F₅)₂ 或 Ni(SiCl₃)₂ 的芳烃配合物。

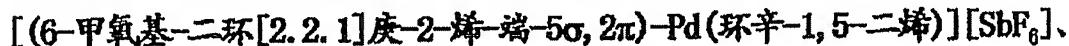
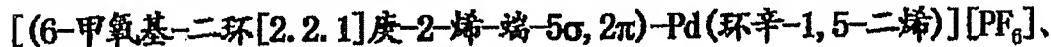
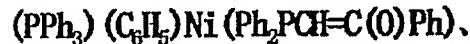
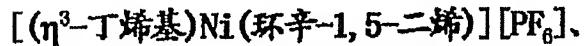
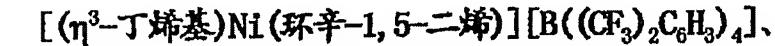
B-3) 一种由下述结构式 (8) 表示的钯配合物：



其中，A 与 B-1 中的定义相同，L⁴ 表示一种腈化合物、叔胺基化合物或叔芳基膦化合物。

下述化合物为 B-1、B-2 和 B-3 的具体实例。

B-1)



由 $[(\eta^3-\text{烯丙基})\text{PdCl}]_2$ 和 AgSbF₆ 制得的 $[(\eta^3-\text{烯丙基})\text{Pd}] [\text{SbF}_6^-]$ 、

由 $[(\eta^3\text{-烯丙基})\text{PdCl}]_2$ 和 AgBF_6 制得的 $[(\eta^3\text{-烯丙基})\text{Pd}][\text{BF}_6]$ 、 $[(\eta^3\text{-丁烯基})\text{Pd}(\text{环辛}-1,5\text{-二烯})][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{Ph}_3\text{PPdCH}_3][\text{B}((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3]$ 和 $[(\text{环辛}-1,5\text{-二烯})\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}][\text{B}((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3]$

B-2)

甲苯合 $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 、二甲苯合 $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 、均三甲基苯合 $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 和甲苯合 $\text{Ni}(\text{SiCl}_3)_2$ 。

B-3)

$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_4][\text{SbF}_6]_2$ 。

这些催化剂组分是以下述范围的用量使用的。

具体地说，所述过渡金属化合物如镍化合物、钴化合物和钯化合物的用量，相对于每摩尔单体为 0.02-100 mmol。所述有机铝化合物的用量，相对于每摩尔原子的所述过渡金属为 1-5000 mol，所述的非共轭二烯、Lewis 酸和离子硼化合物的用量，相对于每摩尔原子的镍或钴，为 0.2-100 mol。

本发明所述的环烯烃共聚物，可通过采用一种多组分或单一组分催化剂共聚合所述单体而获得，所述所述催化剂是选自上述的催化剂 1) 和 2)，和 3) (非必须地)，所述催化剂存在于一种或多种溶剂中，所述溶剂是选自由一种脂环烃溶剂如环己烷、环戊烷和甲基环戊烷、一种脂族烃溶剂如己烷、庚烷和辛烷、一种芳族烃溶液如甲苯、苯、二甲苯和均三甲苯、一种卤代烃溶剂如二氯甲烷、1,2-二氯乙烯、1,1-二氯乙烯、四氯乙烯、氯苯和二氯苯。

一种制备本发明具有烷氧基甲硅烷基官能团的加成共聚物的方法，在下述说明中对其进行了描述，但它不应该理解为是对本发明的限制。

在一个反应器中，于氮或氩气氛下装入一种溶剂、环烯烃单体和一种分子量调节剂。所述聚合反应系统设定在-20°C-100°C 的温度范围。

接着，加入一种催化剂，所述聚合反应是在-20°C-100°C 的温度范围进行的。所述溶剂与单体的重量比为 1-20 的范围之间。所述目标共聚物的分子量的控制，是通过调节聚合催化剂的用量、分子量调节剂如 α -烯烃、氢或二苯基二氯硅烷的用量、转化率和聚合反应温度实现的。所述聚合反应是通过加入一种选自水、醇、有机酸和二氧化碳的化合物而终止的。通过加入一种酸如马来酸、富马酸或草酸与水或醇的混合物，从所述聚合物溶液中分离并除去所述催化剂残余物。所述聚合物可通过将所述聚合物溶液加入到一种醇如甲醇、乙醇或异丙醇中，

并通过在减压下干燥凝结的聚合物而得到的。遗留在所述聚合物溶液中的未反应单体，也可采用这种方法将其除去。

本发明的具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物的聚苯乙烯减少的数均分子量（下文称作“ M_n ”），是使用一种邻二氯苯溶剂采用凝胶渗透色谱法测得的，优选范围在 10000-1000000 之间，更优选为 50000-500000。所述聚合物的聚苯乙烯减少的重均分子量（下文称作“ M_w ”），优选范围为 15000-1500000，更优选为 70000-700000。如果所述 M_n 低于 10000，或者所述 M_w 低于 15000，则其破碎强度可能变得不够高。另一方面，如果 M_n 高于 1000000，或者所述 M_w 低于 1500000，则所述聚合物溶液的粘度就会提高，这会导致在使用所述环烯烃共聚物溶液通过流延注方法制备薄片或薄膜时，难以获得不存在波纹或弯曲的平整和平滑的薄片或薄膜。

经此所获得的具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物的玻璃转变温度，优选为 200°C 或更高，更优选为 250-400°C。如果所述玻璃转变温度低于 200，则在交联操作过程中的加热可能会使所形成的产品变形。

本发明具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物包括至少一种选自下述化合物 (A)、(B) 和 (C) 的化合物。这些化合物催化形成硅氧烷键，经由该键所述环烯烃加成共聚物得以实现交联。

- (A) 一种在加热到 50°C 或更高温度时可用作酸的化合物。
- (B) 一种选自烷氧基化合物、芳氧基化合物、羧基化合物、 β -二酮化合物、卤素化合物或氧化物的金属化合物，所述金属选自于由 Al、Ga、Sn、Ca、Ba、Zn、Sb、Ti、Zr、Sc、Y、Ce、Nd、Sm 和 Yb 所组成的组。
- (C) 一种选自于下述物质组成的组中的化合物：有机羧酸、有机磷酸、有机碳酸、氨基伯胺至叔胺化合物和季铵盐氢氧化物化合物。

对于化合物 (A) 来说，是采用至少一种化合物选自一种能通过热分解产生一种酸的化合物或一种在热水或水蒸气存在通过水解能产生一种酸的化合物。所述热分解或水解是在 50-300°C 下发生的，优选是在 80-250°C，更优选是在 100-200°C。当本发明的组合物是采用化合物 (A) 进行交联时，则所述组合物必须在高于所述化合物 (A) 发生热分解或水解的温度上进行交联。

所述化合物 (A) 的具体实例，现在将对它们进行说明，但它们不可理解为是对本发明的限制。

通过热分解方法能够产生酸的化合物，可以给出的实例有苄基锍盐、苄基铵盐、苯甲基𬭸盐、联氨𬭸盐等类似物。

另一方面，通过水解能产生酸的化合物，可以给出的实例有亚磷酸酯、次磷酸酯、亚氨基膦酸酯、有机羧酸酯、有机磷酸酯、有机亚磷酸等类似物。

亚磷酸酯或次磷酸酯，可以通过使具有羟基的有机化合物与亚磷酸或次磷酸反应而得到。有待与亚磷酸或次磷酸反应的具有羟基的有机化合物，可以给出的实例有：通过用羟基取代具有 1-40 个碳原子的饱和或不饱和脂族烃中的一个或多个氢原子而得到的醇，通过用羟基取代具有 5-40 个碳原子的饱和或不饱和脂环烃中的一个或多个碳原子而得到的醇，通过用羟基取代具有 6-40 个碳原子的烷基取代的或未取代的芳烃中的一个或多个氢原子所得到的酚，等等。

由这些具有羟基的有机化合物与亚磷酸反应形成的所述亚磷酸酯的具体实例包括：

亚磷酸三酯类，例如亚磷酸三甲基酯、亚磷酸三乙基酯、亚磷酸三丙基酯、亚磷酸三丁基酯、亚磷酸三己基酯、亚磷酸三辛基酯、亚磷酸三癸基酯、亚磷酸三苯基酯、亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸三（十八烷酰）酯、亚磷酸二苯基辛基酯、亚磷酸二苯基癸基酯、亚磷酸苯基二癸基酯、亚磷酸（四苯基）二丙二醇二酯、亚磷酸（四苯基）四（三癸基）季戊四醇四酯、亚磷酸四（三癸基）-4,4'-异亚丙基二苯基二酯、亚磷酸二（2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基）季戊四醇二酯、亚磷酸二（2,4-二-叔丁基苯基）季戊四醇二酯、亚磷酸二（2,4-二-枯基苯基）季戊四醇二酯、亚磷酸二（2,6-二-枯基苯基）季戊四醇二酯、亚磷酸二（十八烷酰季戊四醇）二酯、亚磷酸 2,2-亚甲基二（4,6-二-叔丁基苯基）辛基酯、亚磷酸三（壬基苯基）酯、亚磷酸三（二壬基苯基）酯、1,1,3-三（2-甲基-4-二（三癸亚磷酸酯）-5-叔丁基苯基）-丁烷、亚磷酸二（三癸基）季戊四醇四酯、亚磷酸二（壬基苯基）季戊四醇四酯、亚磷酸二（十八烷酰）季戊四醇二酯、亚磷酸二（2,6-二-叔丁基-4-甲氧基羰基乙基苯基）季戊四醇二酯和亚磷酸二（2,6-二-叔丁基-4-辛基癸氧基羰基乙基苯基）季戊四醇二酯；

亚磷酸二酯类，例如亚磷酸二甲基酯、亚磷酸二乙基酯、亚磷酸二丙基酯、亚磷酸二丁基酯、亚磷酸二己基酯、亚磷酸二辛基酯、亚磷酸二癸基酯、亚磷酸二（十二烷基）酯、亚磷酸二油烯基酯、亚磷酸二苯基酯、亚磷酸苯基辛基酯、和亚磷酸苯基癸基酯；和亚磷酸单酯类，例如亚磷酸甲基酯、亚磷酸乙基酯、亚

磷酸丙基酯、亚磷酸丁基酯、亚磷酸己基酯、亚磷酸辛基酯、亚磷酸癸基酯和亚磷酸苯基酯。

由这些具有羟基的有机化合物与次磷酸反应形成的所述次磷酸酯的具体实例包括：

次磷酸二酯类，例如次磷酸二甲基苯基酯、次磷酸二乙基苯基酯、次磷酸二丙基苯基酯、次磷酸二丁基苯基酯、亚磷酸二己基酯、次磷酸二辛基苯基酯、次磷酸二癸基苯基酯、次磷酸甲基二苯基酯、次磷酸乙基二苯基酯、次磷酸丙基二苯基酯、次磷酸丁基二苯基酯、次磷酸己基二苯基酯、次磷酸辛基二苯基酯、次磷酸癸基二苯基酯、二[二(2,4-二叔丁基-5-甲基苯氧基)次磷酸酰基]二苯基和二[二(2,4-二叔丁基-苯氧基)次磷酸酰基]二苯基；次磷酸单酯类，例如次磷酸甲基苯基酯、次磷酸乙基苯基酯、次磷酸丙基苯基酯、次磷酸丁基苯基酯、次磷酸己基苯基酯、次磷酸辛基苯基酯和次磷酸癸基苯基酯。

下述化合物可以给出作为其它由水解方法产生酸的化合物的实例：

有机羧酸酯类，例如乙酸丙基酯、乙酸丁基酯、乙酸戊基酯、丙酸丙基酯、丙酸丁基酯、丙酸戊基酯、2-乙基己酸丙基酯、2-乙基己酸丁基酯、2-乙基辛酸戊基酯；

有机碳酸酯类，例如对甲苯碳酸乙基酯、对甲苯碳酸丙基酯、对甲苯碳酸丁基酯、对甲苯碳酸戊基酯、癸烷碳酸乙基酯、癸烷碳酸丙基酯、癸烷碳酸丁基酯和癸烷碳酸戊基酯；

有机亚碳酸酯类，例如对甲苯亚碳酸乙基酯、对甲苯亚碳酸丙基酯、对甲苯亚碳酸丁基酯、对甲苯亚碳酸戊基酯、癸烷亚碳酸乙基酯、癸烷亚碳酸丙基酯、癸烷亚碳酸丁基酯和癸烷亚碳酸戊基酯；和

亚氨基碳酸酯类，例如 2,3,4-三氯化苯基-1-亚氨基-N-苯基碳酸酯及其类似物。

在这些物质中，从组合物的优良贮存稳定性来说，亚磷酸酯和次磷酸酯是优选的。在所述亚磷酸酯和次磷酸酯中，亚磷酸酯是更为优选的，因为其组合物具有高的催化活性和优良的贮存稳定性。

这些交联催化剂通过水解方法充当一种酸的用量，以重量计，相对于所述组合物中 100 份重量的具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物，为 0.001-10 份，优选为 0.01-5.0 份，更优选为 0.05-2.0 份。如果所述交联催化

01·10·03

剂的用量低于 0.001 重量份，则催化效果不够；另一方面，如果是高于 10 重量份，则可能会产生诸如得到的交联产物的透明性能降低、加热过程中挥发性组分数量提高等问题。

现在将对所述化合物 (B) 的具体实例进行说明，但它们不可理解为是对本发明的限制。

铝化合物的具体实例包括：

有机铝化合物，例如三异丙氧基铝、二异丙氧基·乙基乙酰乙酸铝、二异丙氧基·乙酰丙酮合铝、异丙氧基·二(乙基乙酰乙酸)铝、异丙氧基·二(乙酰丙酮)合铝、三(乙基乙酰乙酸)铝、三(乙酰丙酮)合铝和单乙酰丙酮·二((乙基乙酰乙酸)铝。

镓化合物的具体实例包括：三(乙酰丙酮)合镓、三异丙氧基镓、二异丙氧基·乙酰丙酮合镓和异丙氧基·二(乙基乙酰乙酸)镓。

锡化合物化合物的具体实例将在后面对其进行说明。

钙化合物的具体实例包括乙酸钙和辛酸钙。

钡化合物的具体实例包括乙酸钡和辛酸钡。

锌化合物的具体实例包括乙酸锌和辛酸锌。

锑化合物的具体实例包括乙酸锑和乙二醇化锑。

钛化合物的具体实例包括：

四异丙氧基合钛、二异丙氧基·二(乙基乙酰乙酸)合钛、二异丙氧基·二(乙酰乙酸)合钛和二异丙氧基·二(乙酰丙酮)合钛。

锆化合物的具体实例包括有机锆化合物，例如四正丁氧基锆、三正丁氧基·乙基乙酰乙酸锆、二正丁氧基·二(乙基乙酰乙酸)锆、正丁氧基·三(乙基乙酰乙酸)锆、四(正丙基乙酰乙酸)锆、四(乙酰基乙酰乙酸)锆和四(乙基乙酰乙酸)锆。

钪化合物的具体实例为三异丙氧基钪。

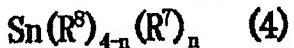
钇化合物的具体实例为三异丙氧基钇和三(四异丙氧基铝)合钇。

镧系化合物的具体实例包括 Gd、Nd、Sm 或 Yb 的异丙氧基化物和丁氧基化物。

在上述这些化合物中，至少一种化合物选自由下述结构式 (3)、(4) 和 (5) 所示的锡化合物，是优选的。



其中, R' 表示一个具有 1-20 个碳原子的羧基、 β -二酮基、具有 1-15 个碳原子的烷氧基、苯氧基或卤素原子。



其中, R' 与结构式 (3) 中的定义相同, R'' 表示一个具有 1-15 个碳原子的烃基或一个卤素原子, n 为 0-4 之间的一个整数。



其中, R'' 与结构式 (4) 中的定义相同, X 和 Y 分别表示一个羟基、卤素原子或异硫氰酸根。

这类锡化合物的具体实例如下所述。

由结构式 (1) 所示的锡化合物:

二乙酸锡 (II)、二丙酸锡 (II)、马来酸锡 (II)、富马酸锡 (II)、二辛酸锡 (II)、癸酸锡 (II)、二(十二烷酸) 锡 (II)、二月桂酸锡 (II)、二油酸锡 (II)、二(支链烷酸) 锡 (II)、蔡甲酸锡 (II)、二(乙酰丙酮) 合锡 (II)、二乙基乙酰乙酸锡 (II)、二丁基乙酰乙酸锡 (II)、二甲氧基锡 (II)、二乙氧基锡 (II)、二丙氧基锡 (II)、二丁氧基锡 (II)、二戊氧基锡 (II)、二苯氧基锡 (II)、二(2,6-二叔丁基苯氧基) 锡 (II)、二壬基苯氧基锡 (II)、二氯化锡 (II)、二溴化锡 (II) 和二氯二氢化锡 (II)。

由结构式 (2) 所示的锡化合物:

二月桂酸二丁基锡 (IV)、二油酸二丁基锡 (IV)、二辛酸二丁基锡 (IV)、二(十八烷酸) 二丁基锡 (IV)、二月桂酸二己基锡 (IV)、二油酸二己基锡 (IV)、二月桂酸二辛基锡 (IV)、二油酸二辛基锡 (IV)、二(支链烷酸) 二辛基锡 (IV)、马来酸二丁基锡 (IV)、富马酸二丁基锡 (IV)、马来酸二辛基锡 (IV)、乙酰丙酮合二丁基锡 (IV)、乙酰丙酮合二丁基锡 (IV)、乙基乙酰乙酸二丁基锡 (IV)、二氯化二丁基锡 (IV)、二氯二辛基锡 (IV)、二溴二辛基锡 (IV)、四氯化锡 (IV)、二丁氧基二丁基锡 (IV)、二丙氧基二丁基锡 (IV)、二乙氧基二丁基锡 (IV)、二乙氧基二辛基锡 (IV)、二苯氧基二丁基锡 (IV)、二壬基苯氧基二丁基锡 (IV)、氯化三丁基锡 (IV)、甲氧基三丁基锡 (IV)、乙氧基三丁基锡 (IV)、丁氨基三丁基锡 (IV)、乙酸三丁基锡 (IV)、辛酸三丁基锡 (IV)、氯化三辛基锡 (IV)、和乙酸三辛基锡 (IV)。

由结构式(3)所示的锡化合物:

二乙基氧化锡、二丁基氧化锡、二辛基氧化锡、二壬基氧化锡、1-羟基-3-氯-1,1,3,3-四丁基-二锡氧烷、1-羟基-3-氯-1,1,3,3-四甲基-二锡氧烷、1-羟基-3-氯-1,1,3,3-四乙基-二锡氧烷、1-羟基-3-异氟烷基-1,1,3,3-四丁基-二锡氧烷、1-羟基-3-氯-1,1,3,3-四辛基-二锡氧烷和1,3-二(异氟酸根)-1,1,3,3-四丁基-二锡氧烷。

这些锡化合物的用量,相对于所述组合物中100份重量的具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物,以重量计,为0.001-5重量份,优选为0.005-1.0重量份,更优选为0.01-0.1重量份。如果所述锡化合物的用量低于0.001重量份,则其催化效果是不够的;另一方面,如果大于5重量份,则所述组合物的贮存稳定性可能会削弱。

本发明所述组合物的交联,是采用这些锡化合物存在于高湿度环境下的固体中、含水的溶液中、含有分散剂或乳化剂的聚合物的悬浮液或乳化液中进行的。如果不能为所述组合物中具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物中的烷氧基硅烷数量提供足够数量的水,则所述交联可能是不充分的。

所述交联作用通常是在0-300°C下进行的,优选是在50-200°C下进行1分钟-1000小时。但是,最佳温度和反应时间,可根据交联程度、反应体系的条件、聚合物类型、聚合物在溶液中的浓度和催化剂的类型来确定。

当采用结构式(3)所示的二价锡化合物时,如果与醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、辛醇或苯甲醇或具有羟基官能团的乳酸衍生物如L-丙交酯、D,L-乳酸甲酯、D,L-乳酸乙基酯、D,L-乳酸丁基酯或D,L-乳酸辛基酯一起结合使用,则所述交联反应是可以得到加速。这类醇或乳酸衍生物,可以加入的用量,相对于每摩尔结构式(3)所示的二价锡化合物,为0.1-500 mol.

现在对所述化合物(C)的具体实例进行说明,但它们不可理解为是对本发明的限制。

有机羧酸类,如甲酸、草酸、乙酸、己酸、辛酸、乳酸、十八酸、油酸、马来酸和富马酸;

有机磷酸类,如二辛基磷酸酯、二丁基磷酸酯、十二烷氨基聚乙二醇的单或二磷酸酯、二丁基单磷酸酯、二丁基二磷酸酯、二辛基单磷酸酯;

有机碳酸类,如十二烷基苯碳酸和壬基苯碳酸;

伯胺、仲胺或叔胺类化合物，如甲胺、乙胺、丁胺、辛胺、乙二胺、二乙基胺、二丁基胺、吡啶、三亚乙基二胺、四甲基乙二胺和环己胺；和

季铵盐氢氧化物类，如氢氧化四甲基铵、氢氧化四丁基铵和氢氧化四辛基铵。

这些化合物(A)–(C)，可以单独使用，也可两种或多种结合一起使用。这里所述的两种或多种结合一起使用，包括采用两种或多种同类的化合物，例如都是取自化合物(A)，以及取自不同类的化合物，例如，取自化合物(A)和化合物(B)。

当所述组合物中含有将在后面讨论的有机硅烷、有机硅烷的水解物或缩合物或金属氧化物的精细微粒如氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、硅藻土、蒙脱土和氧化锡时，交联产物可能会变混浊。所述化合物(A)和化合物(B)的结合使用，可以有效地解决这个问题，并可制造出具有优良透明性能的交联材料，它具有很好的再现性。

尽管所述反应机理的细节仍然有待进一步研究，但是，可以认为，化合物(B)的催化作用，通过接枝这些组分和所述共聚物，可提高所述烷氧基硅烷或金属氧化物微粒在所述环烯烃加成共聚物中的分散，同时，化合物(A)的催化作用可交联改性的环烯烃加成共聚物的分子。其结果是，可以容易地制造出一种高度透明的交联材料。

为了提高本发明所述交联材料的交联程度、耐热性能和尺寸稳定性，可以向具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物的组合物中加入至少这样一种组分，它是选自下述结构式(6)所示的有机硅烷(下文中称作“有机硅烷(1)”)、有机硅烷(1)的水解物和有机硅烷(1)的缩合物。



其中， R^9 在存在两个或多个时，分别表示一个具有1–10个碳原子的有机基团， R^{10} 分别表示一个具有1–5个碳原子的烷基或一个具有1–6个碳原子的酰基， q 为0–2之间的一个整数。

在本发明中，所述有机硅烷(1)的水解物并不局限于所述化合物中的所有的 OR^{10} 基团都已经水解的化合物，而是包括一个、两个或多个 OR^{10} 基团水解的化合物及这些化合物的混合物。

同样地，所述有机硅烷(1)的缩合物，它是表示所述水解有机硅烷上的硅

III. III-IV

醇基团通过缩合形成 Si-O-Si 键的化合物，也不局限于其中所有硅醇基团都已经缩合，而是包括仅有少量的硅醇基团发生了缩合的化合物，以及具有不同程度缩合的化合物的混合物。

在上述结构式 (6) 中，所述基团 R⁹ 的碳原子数为 1-10，优选为 1-8。由 R⁹ 所表示的单价有机基团的实例，包括下述基团：烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正庚基、正辛基和 2-乙基己基；酰基，例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、苯甲酰基、trioyl 和己酰基；乙烯基、苯基、缩水甘油基、(甲基)丙烯酰氧基 (acryloxy)、脲基、酰胺基、氟代乙酰胺基和异氰酸根，以及这些基团的取代衍生物。

R⁹ 基团上的取代基的实例，可以给出卤素原子、取代或未取代的氨基、巯基、异氰酸根、缩水甘油基、3,4-环氧环己基、(甲基)丙烯酰氧基、脲基和铵盐。在含有这些取代基的 R⁹ 基团中的碳原子数目为 20 或更少。

当在结构式 (6) 所述化合物中存在两个或多个基团 R⁹ 时，这些基团可以是相同的，也可以是不同的。

具有 1-5 个碳原子的烷基 R¹⁰ 的实例，可以给出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基等类似物。具有 1-6 个碳原子的酰基的实例，可以给出乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基和己酰基。

下述化合物可以作为所述有机硅烷 (1) 的具体实例：

四烷氧基硅烷，如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷和四正丁氧基硅烷；

三烷氧基硅烷，如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙烷氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、正戊基三甲氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正庚基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、3,3,3-三氯丙基三甲氧基硅烷、3,3,3-三氯丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-羟乙基三甲氧基硅烷、2-羟乙基三乙氧基硅烷、2-羟丙基三甲氧基硅烷、2-羟丙基三乙氧基硅烷、3-羟丙基三甲氧基硅烷、3-羟丙基三乙氧基硅烷、3-巯

基丙基三甲烷氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-异氟酸根丙基三甲氧基硅烷、3-异氟酸根丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三甲烷氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷；

二烷氧基硅烷，例如二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二正丙基二甲氧基硅烷、二正丙基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二乙氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二正丁基二乙氧基硅烷、二正戊基二甲氧基硅烷、二正戊基二乙氧基硅烷、二正己基二甲氧基硅烷、二正己基二乙氧基硅烷、二正庚基二甲氧基硅烷、二正庚基二乙氧基硅烷、二正辛基二甲氧基硅烷、二正辛基二乙氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、二环己基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和二苯基二乙氧基硅烷；甲基三乙酰氧基硅烷和二甲基二乙酰氧基硅烷。

在这些有机硅烷中，四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷是优选用作四烷氧基硅烷，甲基三甲氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷是优选用作三烷氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷和二甲基二乙氧基硅烷是优选用作二烷氧基硅烷。

在本发明中，有机硅烷使用的特别优选方式是，单独使用四烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷或二烷氧基硅烷，或者是组合使用 10-90 mol%的四烷氧基硅烷、10-90 mol%的三烷氧基硅烷和 10-90 mol%的二烷氧基硅烷。通过引入这些烷氧基硅烷，可以获得具有较小线性溶胀系数或表现出优良尺寸稳定性性的交联材料。其粘着性也得到提高。

所述有机硅烷可以原样使用，也可以其水解物和/或缩合物使用。

所述水解物和缩合物，不仅或通过所述有机硅烷(1)的水解或缩合而获得，而且，也可通过水解或缩合一种氯代硅烷化合物而获得，例如，甲基三氯硅烷、乙基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二乙基二氯硅烷或二苯基二氯硅烷。

当所述有机硅烷(1)是以一种水解物和/或缩合物使用时，所述缩合物的 M_w 优选为 800-100000，更优选为 1000-50000。

有机硅烷(1)的水解物/缩合物可商购到，如 Mitsubishi Chemical Corp.

制造的 MKC 硅酸酯，Colcoat Co., Ltd. 制造的硅酸乙基酯，Toray-Dow Corning Co., Ltd. 制造的硅树脂，Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造的硅树脂，Dow Corning Asia Co., 制造的含有羟基的聚二甲基硅氧烷，和 Nippon Unica Co., Ltd 制造的硅低聚物。这些物质可以原样使用，也或在缩合之后使用。

这些有机硅烷（1）化合物，加入到本发明组合物中的用量，相对于 100 份重量的环烯烃共聚物，为 2-70 重量份，优选为 5-50 重量份。如果加入的化合物的用量低于 2 重量份，则由这种组合物制成的薄膜或薄片，仅能稍微提高其耐溶剂性和尺寸稳定性。如果用量大于 70 重量份，则会削弱其透明性。

当所述有机硅烷（1）通过水解/缩合形成为无机微粒时，如果这种无机微粒的尺寸为 100 微米或更低，优选为 10 微米或更低。则这类无机微粒就可分散在所述聚合物中，从而产生一种光学透明并具有优良耐热性能和尺寸稳定性性能的组合物。

为了提高本发明所述交联材料的交联程度和耐热性能，至少一种选自氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、硅藻土、蒙脱土和氧化锡的金属氧化物，可以添加到所述具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物之中。

这些金属氧化微粒，加入到本发明所述组合物中的用量，相对于 100 份重量的具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃共聚物，为 2-70 重量份，优选为 5-50 重量份。如果该用量低于 2 重量份，则由所述交联材料仅表现出稍微提高的其耐溶剂性和尺寸稳定性。如果用量大于 70 重量份，则会削弱其透明性。

所述金属氧化物微粒的微粒尺寸优选是不大于 100 nm，更优选是不大于 10 nm。上述的微粒直径可以保证能够制备出具有优良耐热性能和尺寸稳定性的光学透明的交联材料。

成型物品可由本发明的具有烷氧基甲硅烷基的环烯烃加成共聚物的组合物，采用流延方法而制备得到。具体地说，薄膜、薄片或涂层膜可通过流延所述组合物的溶液，除去溶剂和干燥涂层而制成。尽管用作流延注溶剂的溶剂通常不作限定，因为具有烷氧基甲硅烷基的环烯烃加成共聚物的溶解性会随着共聚物种类而变化，但是，一种或多种溶剂可能是选自烃化合物、卤代烃化合物、醚类、酯类、酮类、胺类、酰胺类、醇类、酚和亚砜类。采用的溶剂的用量，相对于 100 份重量的所述共聚物，为 1-10000 重量份，优选为 10-5000 重量份。

所述交联作用可通过在 50°C 或更高温度下加热所述成型物品而实现的，非

必须地，是使水或水蒸气在 50 或更高温度下与所述成型物品进行接触。

合适的交联反应条件可根据交联的目标程度、反应体系的状态、聚合物的种类和催化剂的种类和用量进行选择。

在本发明所述交联材料中甲苯可溶组分的含量，优选是不大于 10wt%。而且，所述交联材料的溶胀度（25℃时在甲苯中测定的）优选是不大于 300%。

如果甲苯可溶组分的含量大于 10wt%，或者溶胀度大于 300%，则所述交联材料在加热过程中就不会具有用作玻璃代用品所必需的耐化学性能、耐溶剂性和尺寸稳定性。此处所述溶胀是采用随后所述方法测定的数值。所述交联材料的溶胀度可以通过交联催化剂、反应温度和反应时间很容易地得到调节。

此外，所述交联材料的线性膨胀系数（80℃时测定得到的），优选不大于 70 ppm/℃。如果在 80℃时测得的线性膨胀系数大于 70 ppm/℃，则在后处理或高温使用过程中的所述交联材料的热变形可能很大，使得处理后的产品可能会成为次品，或者是在采用所述交联材料的物品中存在问题。

酚类或氢醌类抗氧剂，可以加入到本发明的具有烷氧基甲硅烷基的环烯烃加成共聚物的组合物及其交联产品中，以提高其氧化稳定性，例如，2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、4,4'-硫二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,1'-二(4-羟基苯基)环己烷、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基-6-丁基苯酚)、2,5-二叔丁基氢醌和五赤藓醇基-四-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。

由于具有优良的光学透明性、耐热性、粘着性和抗吸湿性能，所以本发明的具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物的组合物，适合用作制造电子元件如光导板、极性膜、液晶面板、相转移膜、透明导体膜、OHP 膜、光盘、光纤和棱镜的材料，和用作粘合剂和涂层材料。

由本发明的具有烷氧基甲硅烷基官能团的环烯烃加成共聚物的组合物所制成的交联产品，可造合作为玻璃的代用品，用作液晶显示器的基质。当 TFT（膜晶体管）在液晶基质上形成时，这种材料具有基质材料在暴光、显影和蚀刻工艺中所需要的各种性能，如耐热性、耐溶液洗涤性、透明性、粘着性、尺寸稳定性和注入液晶时的耐液晶性。

实施例

本发明将通过实施例得到更为详细的说明，但是不能理解为是对本发明的限定。

分子量、溶胀度、玻璃转变温度、耐液晶性、总透光量和溶液粘度，是采用下述方法测定得到的。

(1) 重均分子量和数均分子量

分子量是采用凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用 Waters Co. 制造的 150C 型 GPC 色谱仪、Tosoh Corp. 制造的 H-型柱和邻二氯苯作为溶剂于 120°C 下测量得到的。测得的分子量可由标准聚苯乙烯减少的数值来表示。

(2) 残存金属

共聚物中的残存金属，是采用 Hitachi, Ltd. 制造的 Z-9000 原子吸收分光光度计测量原子吸收并应用所测得的数值到由采用镍和铝标准溶液 (Wako Pure Chemical Co., Ltd.) 准备的校正曲线而测量得到的。

(3) 在甲苯中的溶胀度

将厚度为 100 微米的 2 cm × 2 cm 薄膜，浸没在 25°C 的甲苯中 3 小时。所述溶胀度是根据在浸渍前后的重量比得到的。没有发生溶胀的样品认为其具有非溶胀度为 100%。

(4) 玻璃转变温度

因为本发明的环烯烃加成共聚物的玻璃转变温度通常不能明显地采用差示扫描比色分析方法 (DSC) 进行测量，所以，峰温， $\tan \delta$ (它是弹性贮存模量 (E') 与弹性损耗模量 (E'') 的比值 (E'/E''))，是由动态粘弹性测量仪测定的，可以认为是玻璃转变温度。

动态粘弹性是采用 Leovibron DDV-01FP (Olientech Co., Ltd 制造) 在频率为 10 Hz、温升为 4°C / min、单波形振动模式和振动摆幅为 2.5 微米的条件测量得到的。

(5) 总透光量

总透光量是采用厚度为 100 微米的薄膜按照 ASTM-D 1003 测量得到的。

(6) 线性膨胀系数

将一个样品 (3 cm × 10 mm × 100 μm) 固定在一个热机械分析机 (TMA) SS6100 (Seiko Instrument Co., Ltd. 制造) 的夹盘距离 10 mm 处，从室温加热到 200°C，测量其残存应力。接着，在冷却到室温后，再以 3°C / min 的温升对样品进行加热，以测定夹盘距离延长的线性膨胀系数。

(7) 耐液晶性

将一滴用于 TFT 测量仪 (ZLI5081, Merck Japan Inc. 制造) 的液晶 (约 20 mg), 滴加到一个样品之上 ($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 50\text{--}500 \mu\text{m}$), 并在 150°C 于大气压下加热一小时, 通过裸眼观察测验所述薄膜表面的变化。评价是基于下述标准作出的:

○：没有观察到有外形变化。

O: 观察到有轻微溶胀。

w: 样品溶胀。

三 样品由于溶解等而变化。

(8) 粘着性和粘性

通过汽相沉积, 将铝施加到测试薄膜的表面之上。将铝表面切割为 5×5 个方块, 每个为 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 采用玻璃纸胶带进行剥离试验, 以测定在 25 个方块中剥离方块的数目。

参比例 1

共聚物 (a) 的合成

在一个反应器(11)中, 装入 593.75 mmol 的 2-降冰片烯、31.25 mmol 的 5-三乙氧基-2-降冰片烯、500 g 作为溶剂的甲苯和 0.25 mmol 的分子量调节剂(1,5-环辛二烯)。所述反应系统保持在 10°C , 并加入 0.25 mmol 的镍化合物 (它是预先由辛酸镍和六氟亚锑酸盐按 1 : 1 的摩尔比在 -15°C 进行反应而制备得到的)、2.25 mmol 的三氯硼-二乙基醚配合物和 2.5 mmol 的三乙基铝。

在聚合反应在 30°C 下进行一小时之后, 通过添加异丙醇终止所述聚合反应。加入到共聚物的比率为 95%。向所述共聚物溶液中加入 6 g 乳酸, 与催化剂组分反应。所述共聚物通过将所述共聚物溶液加入到 4 升异丙醇中进行凝结, 从而除去未反应的单体和催化剂残存物。

所述凝结的共聚物经干燥得到共聚物 (a)。

在 270 MHz 下的 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (乙氧基甲硅烷基的亚甲基吸收: 3.7 ppm, 溶剂: 甲苯 D₈, 以 TMS 为基准) 结果表明, 所述共聚物 (a) 证明含有 5.0 mol% 的结构是由 5-三乙氧基甲硅烷基-2-降冰片烯衍生而形成的。所述共聚物 (a) M_n 和 M_w 分别为 87000 和 211000。所述聚合物中的残存镍的数量为 0.1 ppm 或更低, 残存铝为 1.6 ppm。

参比例 2

共聚物 (b) 的合成

共聚物 (b) 是采用与对比例 1 相同的方法制备的，不同之处在于是采用 562.55 mmol 的 2-降冰片烯和 62.5 mmol 的 5-三乙氧基-2-降冰片烯作为单体。

在 270 MHz 下的 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (乙氧基甲硅烷基的亚甲基吸收: 3.7 ppm, 溶剂: 甲苯 D₈, 以 TMS 为基准) 结果表明, 所述共聚物 (b) 证明含有 9.9 mol% 的结构是由 5-三乙氧基甲硅烷基-2-降冰片烯衍生而形成的。所述共聚物 (b) Mn 和 M_w 分别为 88000 和 223000. 所述聚合物中的残存镍的数量为 0.1 ppm 或更低。残存铝为 1.2 ppm.

参比例 3

共聚物 (c) 的合成

共聚物 (c) 是采用与对比例 1 相同的方法制备的，不同之处在于是采用 531.23 mmol 的 2-降冰片烯、62.5 mmol 的 5-三乙氧基-2-降冰片烯和 31.25 mmol 的 8-甲基-甲氧基羰基-3-四环 [4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}] 十二烯作为单体。

在 270 MHz 下的 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (乙氧基甲硅烷基的亚甲基吸收: 3.7 ppm, 溶剂: 甲苯 D₈, 以 TMS 为基准) 结果表明, 所述共聚物 (c) 证明含有 9.9 mol% 的结构是由 5-三乙氧基甲硅烷基-2-降冰片烯衍生而形成的。从 1730 cm⁻¹ 特征 IR 吸收的标定曲线可知, 在所述共聚物 (c) 中源自于 8-甲基-甲氧基羰基-3-四环 [4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}] 十二烯的结构的数量, 证实为 4.9 mol%. 所述共聚物 (c) Mn 和 M_w 分别为 89000 和 256000. 所述聚合物中的残存镍的数量为 0.1 ppm 或更低。残存铝为 0.1 ppm 或更低。

参比例 4

共聚物 (d) 的合成

共聚物 (d) 是采用与对比例 1 相同的方法制备的，不同之处在于是采用 500 mmol 的 2-降冰片烯、93.75 mmol 的 5-正己基-2-降冰片烯、62.50 mmol 的 5-三乙氧基-2-降冰片烯和 31.25 mmol 的 5-三乙氧基甲硅烷基-2-降冰片烯作为单体。

在 270 MHz 下的 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (乙氧基甲硅烷基的亚甲基吸收: 3.7 ppm, 溶剂: 甲苯 D₈, 以 TMS 为基准) 结果表明, 所述共聚物 (d) 证明含有 4.8 mol% 的结构是由 5-三乙氧基甲硅烷基-2-降冰片烯衍生而形成的。从 721 cm⁻¹ 特征 IR 吸收的标定曲线可知, 在所述共聚物 (d) 中源自于 5-正己基-2-降冰片烯的结

构的数量，证实为 14.0 mol%。所述共聚物(d)的 M_w 分别为 220000 和 350000。所述聚合物中的残存镍的数量为 0.1 ppm 或更低。残存铝为 1.1 ppm。

下述化合物是用作下述实施例中的化合物(A)。

P1: 亚磷酸三丁氧基酯

P2: 二亚磷酸二(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯

P3: 亚磷酸苯基二癸基酯

P4: 亚磷酸二丁基酯

P5: 亚磷酸乙基酯

P6: 亚磷酸二乙基苯基酯

P7: 次磷酸乙基苯基酯

P8: 2,3,4-三氨基-1-亚氨基-N-苯磺酸酯

实施例 1

由共聚物(a)制备一种交联薄膜(没有加入P, 仅加入Sn)

将 10 g 共聚物(a)溶解在 40 g 水含量为 70 ppm 的甲苯中，并加入相对 100 份重量的所述共聚物为 1.0 重量份的季戊四醇四-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]，作为抗氧剂。在加入 0.05 重量份作为交联催化剂的二乳酸锡(II)之后，将所述溶液展开到一个 PETRI 盘上，并在大气压下于 40°C 持续 3 小时，从而获得一种薄膜。从所述 PETRI 盘上取下所述薄膜，并在大气压下于 150°C 干燥 2 小时。所述薄膜在真空下于 230°C 再干燥 1 小时，得到一种无色透明薄膜，其厚度为 100 微米。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

实施例 2

由共聚物(a)制备一种交联薄膜(仅加入P, 水蒸气交联)

将 10 g 共聚物(a)溶解在 40 g 水含量为 70 ppm 的甲苯中，并加入相对 100 份重量的所述共聚物为 1.0 重量份的季戊四醇四-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]，作为抗氧剂。在加入 0.5 重量份作为交联催化剂的三丁氧基亚磷酸酯之后，将所述溶液展开到一个 PETRI 盘上，并在大气压下于 40°C 持续 3 小时，从而获得一种薄膜。从所述 PETRI 盘上取下所述薄膜，并在大气压下于 150°C 干燥 2 小时，接着用水蒸气在 150°C 下处理 4 小时。所述薄膜在真空下于 230°C 再干燥 1 小时，得到一种无色透明薄膜，其厚度为 100 微米。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

实施例 3-9

由共聚物 (a) 制备一种交联薄膜 (仅加入 P, 水蒸气交联)

薄膜是按照与实施例 3 相同的方法制成的, 不同之处在于是采用 P2-P8 替代亚磷酸三丁氧酯 (P1). 所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

实施例 10

将 10 g 共聚物 (a) 溶解在 40 g 水含量为 70 ppm 的甲苯中, 并加入相对 100 份重量的所述共聚物为 1.0 重量份的季戊四醇四-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯], 作为抗氧剂。在加入 0.5 重量份作为交联催化剂的对甲氨基苯基锍-SbF₆之后, 将所述溶液展开到一个 PETRI 盘上, 并在大气压下于 40℃ 持续 3 小时, 从而获得一种薄膜。从所述 PETRI 盘上取下所述薄膜, 在大气压下于 150℃ 加热 2 小时, 并在真空下于 230℃ 再干燥 1 小时, 得到一种无色透明薄膜, 其厚度为 100 微米。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

实施例 11

将 10 g 共聚物 (a) 溶解在 40 g 水含量为 70 ppm 的甲苯中, 并加入相对 100 份重量的所述共聚物为 1.0 重量份的季戊四醇四-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯], 作为抗氧剂。在加入 0.5 重量份作为交联催化剂的磷酸二辛基酯之后, 将所述溶液展开到一个 PETRI 盘上, 并在大气压下于 40℃ 持续 3 小时, 从而获得一种薄膜。从所述 PETRI 盘上取下所述薄膜, 在大气压下于 150℃ 加热 2 小时, 并在真空下于 230℃ 再干燥 1 小时, 得到一种无色透明薄膜, 其厚度为 100 微米。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

实施例 12

由共聚物 (a) 制备一种交联薄膜 (P 和 Sn 都加入)

交联薄膜是按照与实施例 2 相同的方法制成的, 不同之处在于是采用的溶液是通过向实施例 2 中制备的流延溶液中加入二乳酸锡 (II) 而制备得到的。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

实施例 13

由共聚物 (a) 和 TEOS 制备一种交联薄膜 (没有加入 P, 仅加入 Sn)

交联薄膜是按照与实施例 1 相同的方法制成的, 不同之处在于是采用的溶液是通过向实施例 1 制备的溶液中加入 2 g 四乙氧基硅烷 (TEOS) 而制备得到的。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

实施例 14

由共聚物 (a) 和 TEOS 制备一种交联薄膜 (仅加入 P)

交联薄膜是按照与实施例 2 相同的方法制成的，不同之处在于是采用的溶液是通过向实施例 2 制备的溶液中加入 2 g 四乙氧基硅烷 (TEOS) 而制备得到的。所述薄膜轻微混浊，其总透光量为 85%。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

实施例 15

由共聚物 (a) 和 TEOS 制备一种交联薄膜 (P 和 Sn 都加入)

交联薄膜是按照与实施例 2 相同的方法制成的，不同之处在于是采用的溶液是通过向实施例 2 制备的溶液中加入 2 g 四乙氧基硅烷 (TEOS) 和 0.05 重量份的二乳酸锡 (II) 而制备得到的。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

实施例 16

由共聚物 (b) 和 TEOS 制备一种交联薄膜 (P 和 Sn 都加入)

交联薄膜是按照与实施例 6 相同的方法制成的，不同之处在于是采用共聚物 (b) 替代共聚物 (a)。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

实施例 17

由共聚物 (c) 和 TEOS 制备一种交联薄膜 (P 和 Sn 都加入)

交联薄膜是按照与实施例 6 相同的方法制成的，不同之处在于是采用共聚物 (c) 替代共聚物 (a)。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

实施例 18

由共聚物 (d) 和 TEOS 制备一种交联薄膜 (P 和 Sn 都加入)

交联薄膜是按照与实施例 6 相同的方法制成的，不同之处在于是采用共聚物 (d) 替代共聚物 (a)。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

对比例 1

由共聚物 (a) 制备一种交联薄膜 (P 和 Sn 都 I 加入)

交联薄膜是按照与实施例 2 相同的方法制成的，不同之处在于不加入亚磷酸三丁氧基酯。所述聚合物在此条件下根本不交联。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

对比例 2

由共聚物 (a) 制备一种交联薄膜 (加入 P, 但不加入 Sn, 40℃ 热水处理)

交联薄膜是按照与实施例 2 相同的方法制成的，不同之处在于所述薄膜是

用 40℃ 热水进行处理，而不是用 150℃ 的水蒸气进行处理。所述聚合物在此条件下根本不交联。所得到薄膜的性能如表 1 中所示。

表 1

	实施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
共聚物	(a)									
添加剂	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
水处理(℃)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
亚磷酸催化剂	无	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	*2
Sn 催化剂	添加	无	无	无	无	无	无	无	无	
在甲苯中非溶 胀度(%)	500	200	210	200	200	190	240	230	210	450
Tg(℃)	338	345	345	345	345	345	345	345	345	336
总透光量(%)	91	91	91	91	91	85	91	91	91	91
线性膨胀系数 (ppm/℃)	81	58	58	58	58	58	58	58	58	65
耐液晶试验	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△
粘性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表1(续)

	实施例								对比例	
	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2
共聚物	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(a)
添加剂	无	无	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	无	无
水处理(℃)	150 ^{*1}	150	150	150	150	150	150	150	150	40
亚磷酸催化剂		P1	无	P1	P1	P1	P1	P1	无	P1
Sn 催化剂	*3	添加	添加	无	添加	添加	添加	添加	无	无
在甲苯中非溶 胀度(%)	250	200	190	160	150	190	200	210	*4	*4
Tg(℃)	338	338	340	340	340	340	340	320	338	338
总透光量(%)	91	91	91	85	91	91	91	91	91	91
线性膨胀系数 (ppm/℃)	65	54	52	45	45	52	49	58	88	88
耐液晶试验	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
粘性	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4

*1: 在大气压下

*2: 铌盐

*3: 磷酸二辛基酯

*4: 溶解

*5: 剥离的铝沉积块数

实施例 19 和对比例 3

采用旋涂机，将实施例 1-18 和对比例 1-2 的组合物溶液涂到石英的抛光表面上，制成涂层薄膜，每个的干燥厚度为 5 微米。干燥所述涂层并在所述实施例或对比例的条件下进行交联。

耐甲苯性能试验：

将一滴(约 20 mg)甲苯，滴加到一个涂层薄膜上，并用一种 PETRI 盘或类似物通过覆盖进行封闭。使所述涂层薄膜在 20℃下保持 24 小时，通过裸眼观察评价所述薄膜表面的变化。

○：没有观察到有外形变化。

O: 观察到有轻微溶胀。

△: 薄膜溶胀。

X: 薄膜完全溶解。

粘性评价:

将铝表面切割为 5×5 个方块，每个为 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ，采用玻璃纸胶带进行剥离试验，以测定在 25 个方块中剥离方块的数目。

表 2

	共聚物	涂层的交联条件	添加剂	亚磷酸催化剂	Sn 催化剂	耐甲苯性能	粘性*1
实施例 19	(a)	水蒸气, 150°C	无	无	添加	△	0
	(a)	水蒸气, 150°C	无	P1	无	○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	无	P2	无	○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	无	P3	无	○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	无	P4	无	○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	无	P5	无	○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	无	P6	无	○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	无	P7	无	○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	无	P8	无	○	0
	(a)	大气压, 150°C	无	钛盐		△	0
	(a)	大气压, 150°C	无	二辛基磷酸酯		○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	无	P1	添加	○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	TEOS	无	添加	○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	TEOS	P1	无	○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	TEOS	P1	添加	○	0
	(a)	水蒸气, 150°C	TEOS	P1	添加	○	0
对比例 3	(a)	水蒸气, 150°C	无	无	无	×	22
	(a)	热水, 40°C	无	P1	无	×	20

*1: 剥离的铝沉积块数

由于由本发明的环烯烃共聚物制备得到的透明光学材料具有优良的光学透

明性能、耐热性能和粘性，是可交联的，并具有很好的耐溶剂性能，所以，所述材料适合用于作为玻璃替代品用于液晶显示基质。当 TFT（膜晶体管）在液晶基质上形成时，这种材料具有基质材料在暴光、显影和蚀刻工艺中所需要的各种性能，如耐热性、耐溶液洗涤性、透明性、粘着性、尺寸稳定性性和注入液晶时的耐液晶性。

从本发明的环烯烃共聚物得到的透明光学材料，由于具有优良的光学透明性、耐热性、粘合、粘着性和抗吸湿性能，所以适合用作制造电子元件如光导板、极性膜、液晶面板、相转移膜、透明导体膜、OHP 膜、光盘、光纤和棱镜的材料，和用作医用容器等材料。